

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-159843

(43)Date of publication of application : 13.06.2000

(51)Int.Cl.

C08F255/00

(21)Application number : 10-342784

(71)Applicant : NOF CORP

(22)Date of filing : 02.12.1998

(72)Inventor : WATANABE TAKASHIGE
TAKEMOTO MASAYUKI

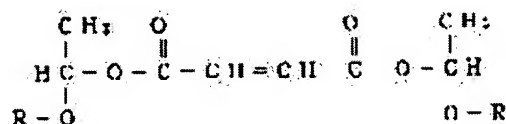
(54) PRODUCTION OF MODIFIED POLYOLEFIN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a modified polyolefin having a high content of carboxyl group introduced therinto by mixing a polyolefin with a free-radical generator and an unsaturated carboxylic ester, as the modifying agent, formed from an unsaturated carboxylic acid and a vinyl ether and heating the resultant mixture.

SOLUTION: A polyolefin, a free-radical generator preferably in an amount of 0.001-1 mmol per g of the polyolefin, and an unsaturated carboxylic ester (preferably a compound of the formula), as the modifying agent, formed from an unsaturated carboxylic acid and a vinyl ether and preferably in an amount of 0.001-1 mmol per g of the polyolefin are mixed and heated preferably to 100-300°C. In the formula, R is a 1-8C linear or branched alkyl group or cyclohexyl.

Having a good compatibility with a polyolefin, the unsaturated carboxylic ester is dispersed homogeneously enough in the polyolefin and is grafted thereon, and thus carboxyl groups derived from the ester can be efficiently introduced into the polyolefin.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-159843
(P2000-159843A)

(43) 公開日 平成12年6月13日 (2000. 6. 13)

(51) Int.Cl.⁷
C 0 8 F 255/00

識別記号

F I
C 0 8 F 255/00

テマコード (参考)
4 J 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-342784

(22) 出願日 平成10年12月2日 (1998. 12. 2)

(71) 出願人 000004341

日本油脂株式会社
東京都渋谷区恵比寿四丁目20番3号

(72) 発明者 渡辺 恭成

愛知県半田市青山町4丁目19番地

(72) 発明者 武本 正幸

神奈川県横浜市都筑区大丸10番5-305号

Fターム (参考) 4J026 AA11 AA12 AA13 AA14 AC01
AC04 AC07 AC16 BA26 BA33
BA35 CA02 DB32 GA02

(54) 【発明の名称】 変性ポリオレフィンの製造方法

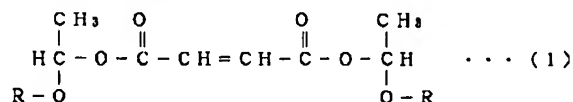
(57) 【要約】

【課題】 カルボン酸基の導入量が多い変性ポリオレフィンの製造方法を提供する。

【解決手段】 ポリオレフィン、ラジカル発生剤及び変性剤を混合・加熱して変性ポリオレフィンを製造する方

法において、変性剤として不飽和カルボン酸エステル、特に下記一般式 (1) で表される化合物を用いることを特徴とする変性ポリオレフィンの製造方法。

【化1】

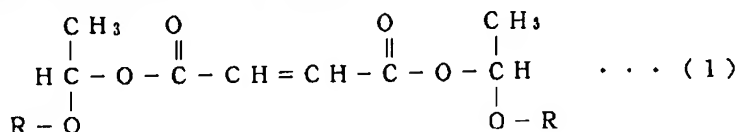


(式中、Rは炭素数1～8の直鎖又は分岐のアルキル

基、又はシクロヘキシル基を表す。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオレフィン、ラジカル発生剤及び変性剤を混合・加熱して変性ポリオレフィンを製造する方法において、変性剤として不飽和カルボン酸とビニルエーテルとを反応させて得られる不飽和カルボン酸エステルを用いることを特徴とする変性ポリオレフィンの製造



(式中、Rは炭素数1～8の直鎖又は分岐のアルキル基、又はシクロヘキシル基を表す。)

【請求項3】 加熱する温度が100～300℃の温度範囲である請求項1又は請求項2に記載の変性ポリオレフィンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

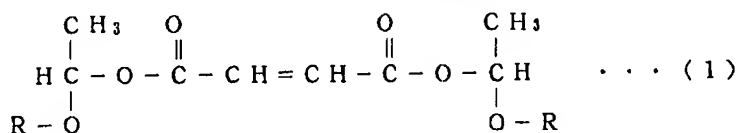
【0001】

【発明の属する技術分野】この発明はカルボン酸基の導入手量が多い変性ポリオレフィンの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリオレフィンは、機械的特性、熱安定性、耐薬品性、耐候性、成形加工性などの諸特性に優れており、中空成形製品、射出成形製品、フィルムおよび繊維などとして広範囲にわたり使用されている。しかし、ポリオレフィンは汎用性の高い樹脂である反面、分子内に極性官能基を有していないために、エチレン-酢酸ビニル共重合体のけん化物やナイロンなどの合成樹脂、金属、木材などの異種材料との接着性が極めて劣るという欠点を有している。このような欠点を補うために、有機過酸化物等のラジカル発生剤の存在下、ポリオレフィンにアクリル酸、アクリル酸メチル、マレイン酸、無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸またはその誘導体をグラフト化する方法が試みられている。例えば、特公昭43-27421号公報、特公昭44-15422号公報には変性剤として無水マレイン酸を用いる方法が開示されている。

【0003】



【0006】(式中、Rは炭素数1～8の直鎖又は分岐のアルキル基、又はシクロヘキシル基を表す。)

第3の発明は、加熱する温度が100～300℃の温度範囲である第1又は第2の発明の変性ポリオレフィンの製造方法である。

【0007】

【発明の実施の形態】以下に、この発明の実施形態につ

方法。

【請求項2】 不飽和カルボン酸エステルが下記一般式(1)で表される化合物である請求項1に記載の変性ポリオレフィンの製造方法。

【化1】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、マレイン酸や無水マレイン酸等の従来の変性剤は、極性が著しく高いために、無極性であるポリオレフィンとの相溶性が非常に悪い。そのため目的とするグラフト化反応が遅くなる一方で、副反応であるポリオレフィンの架橋反応やポリオレフィンの分解反応等が無視できない量となり、カルボン酸基の導入手量が少ないという問題があった。この発明は、上記従来技術の存在する問題点に着目してなされたものである。その目的とするところは、カルボン酸基の導入手量が多い変性ポリオレフィンの製造方法を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために鋭意検討した結果、変性剤として特定の不飽和カルボン酸エステルを使用することによりカルボン酸基の導入手量が多い変性ポリオレフィンが得られることを見出し本発明を完成した。即ち、第1の発明は、ポリオレフィン、ラジカル発生剤及び変性剤を混合・加熱して変性ポリオレフィンを製造する方法において、変性剤として不飽和カルボン酸とビニルエーテルとを反応させて得られる不飽和カルボン酸エステルを用いることを特徴とする変性ポリオレフィンの製造方法である。第2の発明は、不飽和カルボン酸エステルが下記一般式(1)で表される化合物である第1の発明の変性ポリオレフィンの製造方法である。

【0005】

【化2】

いて詳細に説明する。本発明で使用されるポリオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン等のオレフィンの単独重合体もしくはこれらオレフィンの2種以上のランダムないしブロック共重合体、またはこれらオレフィンを主成分としこれに酢酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、アクリ

ル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル等のうち少なくとも1種類を共重合させた共重合体が挙げられる。

【0008】具体的には、例えば高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレンランダム共重合体、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-ブテン-1ゴム、エチレン-プロピレン-1-ブテンランダム共重合体、エチレン-プロピレンブロック共重合体、エチレン-プロピレン-1-ブテンブロック共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、プロピレン-1-ブテンランダム共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体の金属塩、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体等である。これらの中で、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレンランダム共重合体は改質効果が大い点で好ましいものである。

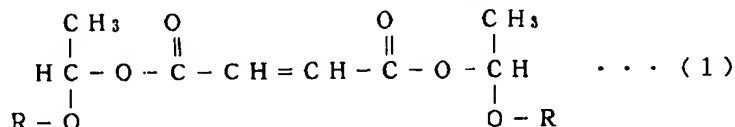
【0009】本発明において変性剤として使用される不飽和カルボン酸エステルは、不飽和カルボン酸とビニルエーテルとを通常の方法、即ち室温ないし150℃の温度で必要により酸触媒の存在下で反応させて得ることができるし、また市販品を用いてもよい。原料となる不飽和カルボン酸としては、例えば(メタ)アクリル酸、 α -エチルアクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、アンゲリカ酸、2-ペンテン酸、ソルビン酸、アトロパ酸、桂皮酸等の一塩基性不飽和カルボン酸；マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、グルタコン酸、イタコン酸等の二塩基性不飽和カルボン酸が挙げられる。また原料となるビニルエーテルとしては、例えばメチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、*sec*-ブチルビニルエーテル、*tert*-ブチルビニルエーテル、イソアミルビニルエーテル、*tert*-アミルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル等が挙げられる。

【0010】本発明に用いる不飽和カルボン酸エステルとしては、例えば(メタ)アクリル酸から誘導される1-メトキシエチル(メタ)アクリレート、1-エトキシエチル(メタ)アクリレート、1-*n*-プロポキシエチル(メタ)アクリレート、1-イソプロポキシエチル(メタ)アクリレート、1-*n*-ブトキシエチル(メタ)アクリレート、1-イソブトキシエチル(メタ)アクリレート、1-*sec*-ブトキシエチル(メタ)アク

リレート、1-*tert*-ブトキシエチル(メタ)アクリレート、1-イソアミロキシエチル(メタ)アクリレート、1-*tert*-アミロキシエチル(メタ)アクリレート、1-シクロヘキシロキシエチル(メタ)アクリレート、1-(2-エチルヘキシロキシ)エチル(メタ)アクリレート；マレイン酸から誘導されるビス(1-メトキシエチル)マレエート、ビス(1-エトキシエチル)マレエート、ビス(1-*n*-プロポキシエチル)マレエート、ビス(1-イソプロポキシエチル)マレエート、ビス(1-*n*-ブトキシエチル)マレエート、ビス(1-イソブトキシエチル)マレエート、ビス(1-*sec*-ブトキシエチル)マレエート、ビス(1-*tert*-ブトキシエチル)マレエート、ビス(1-イソアミロキシエチル)マレエート、ビス(1-*tert*-アミロキシエチル)マレエート、ビス(1-シクロヘキシロキシエチル)マレエート、ビス[1-(2-エチルヘキシロキシ)エチル]マレエート；フマル酸から誘導されるビス(1-メトキシエチル)フマレート、ビス(1-エトキシエチル)フマレート、ビス(1-*n*-プロポキシエチル)フマレート、ビス(1-イソプロポキシエチル)フマレート、ビス(1-*n*-ブトキシエチル)フマレート、ビス(1-イソブトキシエチル)フマレート、ビス(1-*sec*-ブトキシエチル)フマレート、ビス(1-*tert*-ブトキシエチル)フマレート、ビス(1-イソアミロキシエチル)フマレート、ビス(1-*tert*-アミロキシエチル)フマレート、ビス(1-シクロヘキシロキシエチル)フマレート、ビス[1-(2-エチルヘキシロキシ)エチル]フマレート；イタコン酸から誘導されるビス(1-メトキシエチル)イタコネート、ビス(1-エトキシエチル)イタコネート、ビス(1-*n*-プロポキシエチル)イタコネート、ビス(1-イソプロポキシエチル)イタコネート、ビス(1-*n*-ブトキシエチル)イタコネート、ビス(1-イソブトキシエチル)イタコネート、ビス(1-*sec*-ブトキシエチル)イタコネート、ビス(1-*tert*-ブトキシエチル)イタコネート、ビス(1-イソアミロキシエチル)イタコネート、ビス(1-*tert*-アミロキシエチル)イタコネート、ビス(1-シクロヘキシロキシエチル)イタコネート、ビス[1-(2-エチルヘキシロキシ)エチル]イタコネートが挙げられる。上記の不飽和カルボン酸エステルの中で、下記一般式(1)で示されるマレイン酸又はフマル酸から誘導される化合物が、カルボン酸基の導入量が多くなり特に好ましい。

【0011】

【化3】



【0012】(式中、Rは炭素数1～8の直鎖又は分岐のアルキル基、又はシクロヘキシル基を表す。)

【0013】本発明において変性のために加熱する温度は、前記不飽和カルボン酸エステルが不飽和カルボン酸とビニルエーテルに解離する温度以上であり、ポリオレフィンの熱分解温度以下の温度範囲であるが、好ましくは100～300℃、さらに好ましくは120～250℃である。なぜなら、前記不飽和カルボン酸エステルが不飽和カルボン酸とビニルエーテルに解離する温度は、不飽和カルボン酸エステルの構造や反応条件により異なるが、通常100℃以上であり、また300℃を超えるとポリオレフィンが熱分解をおこして劣化するからである。またポリオレフィン、ラジカル発生剤及び変性剤を混合・加熱して変性ポリオレフィンを製造する際、加熱する温度を不飽和カルボン酸エステルの分解開始温度以上ポリオレフィンの熱分解温度以下で行なう場合には、反応系内に生じた不飽和カルボン酸ないし二塩基性不飽和カルボン酸の脱水反応により生成する酸無水物がポリオレフィンにグラフト化される反応が主となる。それに対して、加熱する温度を不飽和カルボン酸エステルの分解開始温度以下で行なう場合には、不飽和カルボン酸エステルがポリオレフィンにグラフト化される反応が主となる。そのためカルボン酸基を有する変性ポリオレフィンを得たい場合には、前記不飽和カルボン酸エステルによる変性ポリオレフィンをカルボン酸エステル基が分解する温度以上に再加熱する後工程が必要となり好ましくない。

【0014】前記不飽和カルボン酸エステルの使用量は、通常ポリオレフィン1gに対して0.001～1ミリモルであり、好ましくは0.01～0.5ミリモルである。0.001ミリモル未満ではポリオレフィンの改質効果が不十分であり、また1ミリモルを超えると未反応不飽和カルボン酸エステルが多量に残存する傾向にある。

【0015】また本発明の不飽和カルボン酸エステルの他に、本発明の不飽和カルボン酸エステルに対し50重量%以下の割合で他の変性剤を併用してもよい。併用可能な他の変性剤として、例えばマレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、クロトン酸、ビシクロ

【2, 2, 1】ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸およびその無水物、マレイン酸モノエステル、(メタ)アクリル酸、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0016】本発明に用いられるラジカル発生剤としては、例えば α -ブチルヒドロペルオキシド、 α -ヘキシルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、 p -メンタンヒドロペルオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド、2, 5-ジメチルヘキサノ-2, 5-ジヒドロペルオキシド等のヒドロペルオキシド類；ジ

α -ブチルペルオキシド、ジ α -ヘキシルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(α -ブチルペルオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(α -ブチルペルオキシ)ヘキシン-3、 α -ブチルミルペルオキシド、 α , α' -ビス(α -ブチルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼン等のジアルキルペルオキシド類；1, 1-ビス(α -ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(α -ブチルペルオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、 n -ブチル 4, 4-ビス(α -ブチルペルオキシ)バレレート、2, 2-ビス(α -ブチルペルオキシ)ブタン等のペルオキシケタール類； α -ブチルペルオキシベンゾエート、 α -ブチルペルオキシラウレート、 α -ブチルペルオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、 α -ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、 α -ブチルペルオキシビバレート、 α -ブチルペルオキシマレエート等のペルオキシエステル類； α -ブチルペルオキシイソプロピルモノカーボネート、 α -ブチルペルオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート等のモノペルオキシカーボネート類；ベンゾイルペルオキシド、ジトルイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルペルオキシド、コハク酸ペルオキシド等のジアシルペルオキシド類；ジイソプロピルペルオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルペルオキシジカーボネート等のペルオキシジカーボネート類等の有機過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)等のアゾ化合物；2, 3-ジメチル-2, 3-ジフェニルブタン、2, 3-ジエチル-2, 3-ジフェニルブタン、2, 3-ジメチル-2, 3-ジ(p -メチルフェニル)ブタン等の炭素-炭素結合開裂型ラジカル発生剤が挙げられる。

【0017】ラジカル発生剤の使用量は各種反応条件により異なるが、通常ポリオレフィン1gに対して0.001～1ミリモルであり、好ましくは0.001～0.1ミリモルである。0.001ミリモル未満ではポリオレフィンの改質効果が不十分であり、また1ミリモルを超えると、ポリオレフィンの架橋反応や分解反応等の副反応が起こりやすくなる傾向にある。本発明の変性ポリオレフィンの製造方法は、通常溶媒を使用せずに、ポリオレフィンの融点以上に加熱して熔融状態で行われるが、系中に溶媒を存在させて溶液状態で行なうことも可能である。熔融状態で反応を行なう場合には、通常の熔融混練装置を利用することができる。熔融混練装置の例としては、一軸あるいは二軸押出機、バンバリーミキサー、ニーダー、ロール等が挙げられる。

【0018】また溶液状態で反応を行なう場合には、例えば n -ヘキサン、 n -ヘプタン、イソオクタン、シクロヘキサン、シクロペンタン等の飽和脂肪族炭化水素；

ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；クロロベンゼン、ジクロロメタン、メチレンクロライド等のハロゲン化炭化水素が溶媒として使用される。

【0019】本発明においては、本発明の目的をそこなわない範囲で、耐候性安定剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、スリップ防止剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、顔料、染料、核剤、可塑剤、老化防止剤、塩酸吸収材、酸化防止剤等の添加剤が必要に応じて配合されていてもよい。

【0020】

【実施例】次に、実施例及び比較例を挙げて、この発明をさらに具体的に説明する。なお、各例中の略号は以下の化合物を示す。

DCP：ジクミルペルオキシド

25B：2，5-ジメチル-2，5-ビス（*tert*-ブチルペルオキシ）ヘキサノ

BuP： α ， α' -ビス（*tert*-ブチルペルオキシ）ジソプロピルベンゼン

MANP：ビス（1-*n*-プロポキシエチル）マレエート（一般式（1）中のR：*n*-プロピル基、シス体）

MAEH：ビス〔1-（2-エチルヘキシロキシ）エチル〕マレエート（一般式（1）中のR：2-エチルヘキシル基、シス体）

FMNP：ビス（1-*n*-プロポキシエチル）マレエート（一般式（1）中のR：*n*-プロピル基、トランス体）

MAH：無水マレイン酸

【0021】実施例1

低密度ポリエチレン（商品名：G401、住友化学（株）製、表中G401と略記）、及び低密度ポリエチレン1gに対してMANPが0.1ミリモルそしてDCPが0.018ミリモルとなるように変性剤とラジカル発生剤をそれぞれ混合し、得られた混合物を一軸押出機に投入し210℃で押出してペレットを得た。前記ペレットをトルエンに溶解後、大量のアセトンに投じることにより得られた析出物をろ過、乾燥して変性ポリオレフィンを得た。変性ポリオレフィンのカルボン酸基含有量を求めるため中和滴定により酸価を測定した結果、変性物1gあたりのカルボン酸基含有量は0.033ミリモルであった。

【0022】実施例2～5及び比較例1～2

変性剤およびラジカル発生剤の種類を表1に示した様に代えた他は実施例1に準じて変性ポリオレフィンを得、そのカルボン酸基含有量を求めた結果を表1に示した。

【0023】

【表1】

表1

		ポリオレフィンの種類	変性剤の種類	ラジカル発生剤の種類	カルボン酸基含有量 (ミリモル/g)
実施例	1	G401	MANP	DCP	0.033
	2	G401	MANP	25B	0.032
	3	G401	MANP	BuP	0.030
	4	G401	MAEH	DCP	0.033
	5	G401	FMNP	DCP	0.031
	6	E780	MANP	DCP	0.037
	7	PM671A	MANP	DCP	0.056
比較例	1	G401	MAH	DCP	0.011
	2	G401	MAH	25B	0.010
	3	E780	MAH	DCP	0.013
	4	PM671A	MAH	DCP	0.021

【0024】表1の実施例1～5と比較例1～2からわかるように、本発明の特定の不飽和カルボン酸エステルを用いた方法は、従来の無水マレイン酸を用いた方法に比べ、低密度ポリエチレンへのカルボン酸基の導入量が多くなっていることが明らかとなった。

【0025】実施例6

実施例1において低密度ポリエチレンの代わりに高密度ポリエチレン（商品名：日石スタフレンE780、日本石油化学（株）製、表中E780と略記）を用いた他は実施例1に準じて変性ポリオレフィンを得、そのカルボン酸基含有量を求めた。その結果、変性物1gあたりの

カルボン酸基含有量は0.037ミリモルであった。

【0026】比較例3

実施例6において変性剤としてMANPの代わりにMAHを用いた他は実施例6に準じて変性ポリオレフィンを得、そのカルボン酸基含有量を求めた。その結果、変性物1gあたりのカルボン酸基含有量は0.013ミリモルであった。実施例6と比較例3の結果から、高密度ポリエチレンに対しても本発明の不飽和カルボン酸エステルを用いることにより、カルボン酸基の導入量が多くなることが認められた。

【0027】実施例7

実施例1において低密度ポリエチレンの代わりにポリプロピレン（商品名：ジェイアロマーPM671A、日本ポリオレフィン（株）製、表中PM671Aと略記）を用いた他は実施例1に準じて変性ポリオレフィンを得、そのカルボン酸基含有量を求めた。その結果、変性物1gあたりのカルボン酸基含有量は0.056ミリモルであった。

【0028】比較例4

実施例7において変性剤としてMANPの代わりにMAHを用いた他は実施例7に準じて変性ポリオレフィンを得、そのカルボン酸基含有量を求めた。その結果、変性物1gあたりのカルボン酸基含有量は0.021ミリモルであった実施例7と比較例4の結果から、ポリプロピ

レンに対しても本発明の不飽和カルボン酸エステルを用いることにより、カルボン酸基の導入量が多くなることが認められた。

【0029】

【発明の効果】第1に、ポリオレフィン、ラジカル発生剤及び変性剤を混合・加熱する工程において、本発明に用いる特定の不飽和カルボン酸エステルはポリオレフィンとの相溶性が良いため、ポリオレフィン中に十分均一に分散させた状態でグラフト化できるので、不飽和カルボン酸エステルに由来するカルボン酸基を効率よく導入できる。第2に、特に低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン及びポリプロピレン等の何れに対しても効率よくカルボン酸基が導入できる。